

Máster en Electroquímica.

Ciencia y Tecnología

Trabajo Fin de Máster

**Reducción electroquímica de nitrógeno a amoníaco
con superficies nanoestructuradas**

Castilla Silvestre, Abraham Carmelo

Alicante, Septiembre 2020



Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología


Nombre: Abraham Carmelo Castilla Silvestre

Año: 2020

Título: Reducción electroquímica de nitrógeno a amoníaco con superficies nanoestructuradas.

Director: Dr. José Solla Gullón, investigador del Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante.

Tutor: Dr. Vicente Montiel Leguey, catedrático del departamento de Química Física y director del Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante.



Firma del estudiante



Firma del director



Firma del tutor

Agradecimientos

En primer lugar, quiero mostrar mis más profundos agradecimientos a mis tutores, el Dr. D. Vicente Montiel Leguey y el Dr. D. José Solla Gullón, sin los cuales este trabajo no hubiera visto la luz. Gracias por toda la ayuda prestada durante este año y por todo el tiempo dedicado a las correcciones y propuestas de mejora.

También deseo expresar mi gratitud a los compañeros del Instituto Universitario de Electroquímica (Nacho, Bea, Miguel Ángel y Eleana) por sus consejos para afrontar el curso y lograr los objetivos propuestos.

En segundo lugar, quiero agradecer al Vicerrectorado de Investigación y Transferencia de Conocimiento por la concesión de la beca para los estudios de máster e iniciación a la investigación.

Por último, a mis familiares, amigos y compañeros de máster por apoyarme incondicionalmente durante la realización de este máster.

Resumen

En los últimos años, la síntesis electroquímica de amoníaco ha atraído el interés de los científicos, ya que a diferencia del proceso Haber-Boch, que es el proceso industrial más desarrollado para producción de amoníaco, la ruta electroquímica promete ser más respetuosa con el medio ambiente al tener cero emisiones de dióxido de carbono (CO_2) y un menor consumo de energía. Sin embargo, hasta la fecha, con los métodos electroquímicos se obtiene una baja actividad catalítica y poca selectividad, ya que la evolución de hidrógeno es una reacción competitiva que disminuye los rendimientos. En los primeros estudios sobre la electroreducción de nitrógeno a amoníaco se empleaban catalizadores basados en metales nobles, sin embargo, estos poseen un costo más elevado y, en algunos casos, tienen una peor respuesta catalítica al favorecer la producción de hidrógeno. Actualmente, se estudian electrodos capaces de limitar la generación de hidrógeno y que posean la capacidad de adsorber la molécula de nitrógeno. En este trabajo se han revisados los estudios que emplean superficies nanoestructuradas de bismuto y estaño para llevar a cabo la reducción electroquímica de nitrógeno. Se detallará la metodología y los experimentos que se deben seguir para realizar la síntesis, así como el tratamiento posterior de los datos. Como propuesta de innovación, se estudiarán electrodos modificados con nanopartículas de bismuto-estaño, ya que hasta ahora no existe ninguna referencia a este tipo de materiales como posible cátodo para la reducción electroquímica de nitrógeno.

Abstract

The electrochemical reduction of N_2 to ammonia is nowadays attracting the interest of many scientists, since unlike the Haber-Bosch process, which is the well-established industrial process for the production of ammonia, the electrochemical route promises to be more environmentally friendly giving rise to zero emissions of carbon dioxide (CO_2) and lower energy consumption. However, the electrochemical approach still provides not only a low catalytic activity but also a low selectivity, mainly due to the hydrogen evolution reaction (HER) which is a strong competitive reaction. Noble metal electrocatalysts were initially tested for the electroreduction of nitrogen to ammonia but due to their high cost and, in some cases, their low selectivity toward ammonia (HER is preferred), new electroactive materials must be developed. Currently, different elements able to hinder the production of hydrogen and with properties to properly adsorb the nitrogen molecule are currently being studied. In this work, we have reviewed the use of some nanostructured bismuth and tin surfaces to perform the electrochemical reduction of nitrogen. Subsequently, the experimental methodology and plan and analysis of the proposed experiments will be detailed and discussed. It is worth noting that bismuth-tin nanoparticles will be also studied. This represents an innovative approach since, to the best of our knowledge, there is no previous contribution dealing with the use of this type of nanostructured material for the electrochemical reduction of nitrogen to ammonia.

Índice

1.	Introducción	1
1.1.	Antecedentes del tema.....	1
1.2.	Amoníaco.....	4
1.3.	Termodinámica de la reducción de nitrógeno	5
1.4.	Mecanismo de reacción	8
1.5.	Bismuto como electrocatalizador.....	10
1.6.	Estaño como electrocatalizador	11
1.7.	Nanopartículas de Bi-Sn como electrocatalizadores	11
2.	Objetivos	12
3.	Descripción de materiales y procedimientos empleados.....	13
3.1.	Síntesis de nanopartículas y preparación de los electrodos ...	13
3.2.	Caracterización de las nanopartículas y los electrodos	14
3.3.	Celda electroquímica	16
3.4.	Electrolito	17
3.5.	Procedimientos empleados	17
3.6.	Determinación de amoníaco.....	18
3.7.	Determinación de la hidracina	19
4.	Planificación de los experimentos	20
5.	Cálculos.....	24
5.1.	Eficiencia faradaica	24
5.2.	Velocidad de producción	24
6.	Conclusiones y perspectiva de futuro	26
7.	Bibliografía	27

1. Introducción

1.1. Antecedentes del tema

El amoníaco (NH_3) se usa como materia prima para la fabricación de fertilizantes nitrogenados y compuestos inorgánicos (ácido nítrico, sales de amonio y cianuros) y orgánicos (aminas y sulfanilamidas) que contengan nitrógeno. Por ello, la síntesis de NH_3 a partir de sus elementos constituyentes es uno de los descubrimientos más importantes de la historia de la catálisis, considerándose el proceso Haber-Bosch como uno de los mayores hitos de la industria química. [1-3]

Fritz Haber nació en Alemania, en diciembre de 1868. Desde 1886 hasta +1891 estudió química en las universidades de Heidelberg y de Berlín y, luego, en la escuela técnica de Charlottenburg. En 1905 registró la producción de pequeñas cantidades de NH_3 a partir de nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2) empleando hierro como catalizador (1000°C y presión atmosférica). Más tarde, comenzó la búsqueda de un catalizador más adecuado para dicha síntesis. Lo consiguió al hacer circular N_2 e H_2 sobre uranio y osmio ($\approx 500^\circ\text{C}$ y presión de 150-200 atm). En 1918, le otorgaron el Premio Nobel de Química “Por la síntesis de NH_3 a partir de sus elementos”. [4]

Carl Bosch nació en Alemania, en agosto de 1874. Desde 1894 hasta 1896 estudió metalurgia e ingeniería mecánica en la escuela técnica de Charlottenburg, y más tarde empezó sus estudios de química en la universidad de Leipzig. En 1908, la empresa Badische Anilin und Soda-Fabrik adquirió el proceso de síntesis de NH_3 a presión elevada, que había sido desarrollado por Haber. Bosch tenía la tarea de desarrollar este proceso a escala industrial. Sus aportaciones fueron: emplear hierro como catalizador agregando ciertos aditivos que mejoraron el rendimiento, diseñar altos hornos capaces de soportar alta presión y mejorar la forma de producir y depurar los gases necesarios para dicha síntesis. En 1931 recibió el Premio Nobel de Química por sus contribuciones a la invención y desarrollo de los métodos químicos de alta presión. [5]

Actualmente, las plantas de producción de NH_3 se diferencian en la forma de generar el H_2 necesario para que la reacción transcurra. Para ello se siguen dos vías:

Vía 1. Ruta del reformado con vapor

La obtención de H_2 en esta ruta se basa en el reformado de gas natural (petróleo licuado o nafta). Las etapas de este proceso son [1]:

- 1) Eliminación de ácido sulfhídrico (H_2S) contenido en la corriente de hidrocarburos. Para ello se hace reaccionar el H_2S con el óxido de zinc soportado sobre un catalizador de óxido de cobalto u óxido de níquel.
- 2) Reformado primario de la corriente en un horno entre $750-850^\circ C$. En esta etapa, los hidrocarburos se convierten óxidos de carbono e H_2 .

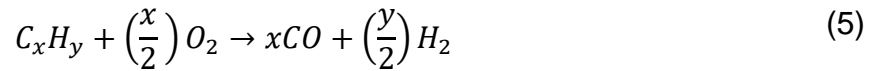


- 3) Reformado secundario. Se introduce N_2 en la corriente, de forma que la proporción sea 3:1 $H_2:N_2$. Además, la elevada temperatura ($1000^\circ C$) del reactor reduce el metano presente hasta niveles aceptables.
- 4) Transformación del monóxido de carbono (CO). La mezcla de gases obtenida del segundo reformado se enfría para aumentar la presión y favorecer la oxidación del CO. Este compuesto se elimina para aumentar el rendimiento y evitar la contaminación de los catalizadores.
- 5) Eliminación del dióxido de carbono (CO_2) en la corriente de gases.
- 6) Metanación. La última etapa en la preparación del gas de síntesis consiste en eliminar los óxidos de carbono remanentes por metanación.



Vía 2. Ruta de la oxidación parcial

Este proceso es similar al anterior. La diferencia es que permite emplear hidrocarburos de mayor peso molecular. Sin embargo, requiere más energía y tiene un mayor coste asociado. La reacción general es:



El producto obtenido a la salida del gasificador consiste principalmente en H_2 y CO con pequeñas cantidades de CO_2 , agua, metano y H_2S . [1, 6]

Bucle de síntesis de amoníaco

Debido a las limitaciones impuestas por la termodinámica, para que la producción de NH_3 sea económicamente viable, se deben recircular los gases no consumidos tras retirar el NH_3 generado. Este proceso de recirculación es fundamental en las plantas comerciales. Las características de un bucle son [1]:

- 1) Convertidor de amoníaco: recipiente que aloja el catalizador y donde se lleva a cabo la reacción.
- 2) Refrigerante: remueve el calor generado durante la reacción y condensa el amoníaco producido.
- 3) Purga: facilita la retirada de los reactivos sin reaccionar.
- 4) Gas de síntesis: antes de su entrada al bucle de síntesis se debe comprimir.
- 5) Separador: permite retirar el amoníaco líquido.
- 6) Recirculador: introduce los reactivos sin reaccionar en el sistema de bucle.

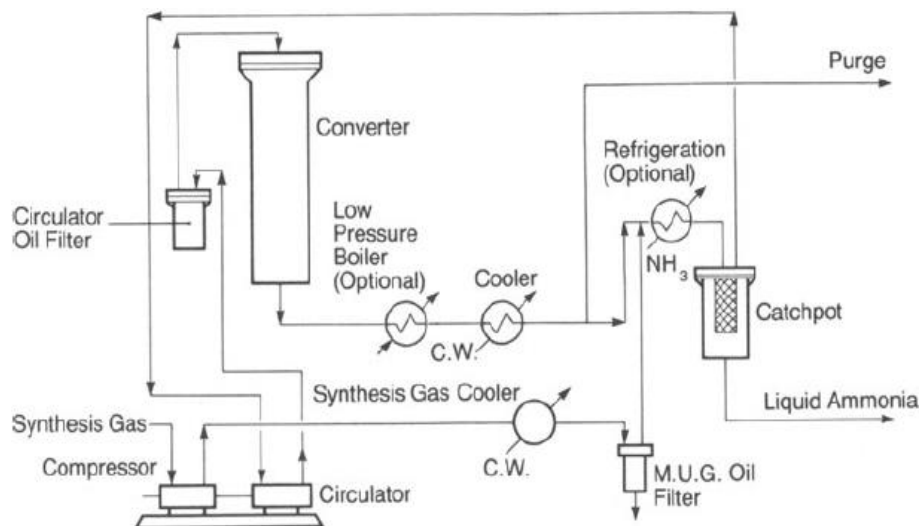


Figura 1. Bucle de síntesis de amoníaco a alta presión (adaptada de ref. 1).

Inconvenientes de la producción de amoníaco

Durante la producción de NH_3 , se produce CO_2 como subproducto. Normalmente, estas plantas se acoplan con otras empresas manufactureras de urea que emplean el CO_2 como materia prima. Sin embargo, este gas es emitido a la atmósfera cuando se aplican los fertilizantes al campo. Si el CO_2 no se liberara a la atmósfera, los niveles de emisión serían $< 0,43 \text{ T CO}_2 / \text{T NH}_3$. [6]

Por lo tanto, el proceso Haber-Bosch presenta dos inconvenientes intrínsecos: elevadas emisiones de CO_2 y bajos rendimientos. En este contexto, la síntesis electroquímica de NH_3 , a partir de la electrorreducción de N_2 , se presenta como una alternativa limpia y sostenible con un menor consumo de energía si se emplean las fuentes de energía renovable. [7]

1.2. Amoníaco

El amoníaco (NH_3) es un compuesto alcalino, incoloro y más ligero que el aire con un olor penetrante. El punto de ebullición del mismo es $-33,3^\circ\text{C}$ a presión atmosférica. Permanece en estado líquido a presiones en torno a 9-10 bar a temperatura ambiente [8]. Comparado con otros vectores energéticos (petróleo y sus derivados), el NH_3 es un compuesto libre de carbono, y por tanto se evitan las emisiones de CO_2 cuando se descompone. Además, tiene una elevada densidad de energía ($4,32 \text{ kWh L}^{-1}$) y posee un porcentaje en masa de H_2 del 17,6%; por lo tanto, se presenta como una posible alternativa de futuro para satisfacer la demanda de energía. [9]

En los últimos años, se han realizados grandes progresos en el campo de la electrocatálisis heterogénea con un rápido desarrollo de múltiples catalizadores que permiten la reacción de reducción de oxígeno (*Oxygen Reduction Reaction, ORR*), la reacción de evolución de oxígeno (*Oxygen Evolution Reaction, OER*), la reacción de evolución de hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction, HER*) y la reacción de reducción del dióxido de carbono (*Carbon Dioxide Reduction Reaction, CO₂RR*). Sin embargo, la electrocatálisis para la reducción de N_2 a NH_3 a temperatura ambiente y presión atmosférica no ha sido desarrollada ampliamente.

En teoría, la reducción electroquímica de N_2 a NH_3 sobre una superficie heterogénea es posible a temperatura ambiente y presión atmosférica si se aplica el suficiente potencial. Sin embargo, en la práctica, en dicha catálisis no se obtienen rendimientos y eficiencias faradaicas significantes. El gran desafío es lograr llevar a cabo la reacción en medio acuoso. Los protones y electrones del sistema se consumen preferentemente en la HER, que es la reacción paralela, en vez de llevar a cabo la reacción de reducción de N_2 , lo se traduce en una falta de selectividad. [7]

1.3. Termodinámica de la reducción de nitrógeno

El dinitrógeno (N_2) es una molécula conformada por dos átomos de nitrógeno unidos por un triple enlace. Se caracteriza por ser una base muy débil, así como por su elevada energía de enlace, su alto potencial de ionización (15,58 eV) y su afinidad electrónica (-1,8 eV). La separación energética (10,82 eV) entre el orbital molecular de máxima energía ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO*) y el orbital molecular de mínima energía desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO*) no favorece los procesos de transferencia electrónica. Su falta de reactividad es solo en parte debido a la elevada energía de su triple enlace (941 kJ mol^{-1}). De hecho, si se considera la energía del triple enlace del acetileno (C_2H_2) (962 kJ mol^{-1}), esta molécula es mucho más reactiva que el N_2 . En el caso del C_2H_2 , la energía necesaria para producir la ruptura del primer enlace es 222 kJ mol^{-1} , mientras que para el N_2 se requieren 410 kJ mol^{-1} . La adición del primer átomo de H al N_2 es una reacción endotérmica ($\Delta H^\circ = +37,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), mientras que para el C_2H_2 es exotérmica ($\Delta H^\circ = -171 \text{ kJ mol}^{-1}$). Como consecuencia de esto, la protonación directa para el N_2 se encuentra termodinámicamente prohibida en condiciones normales, incluso si se emplean ácidos fuertes. [7, 10, 11, 12]

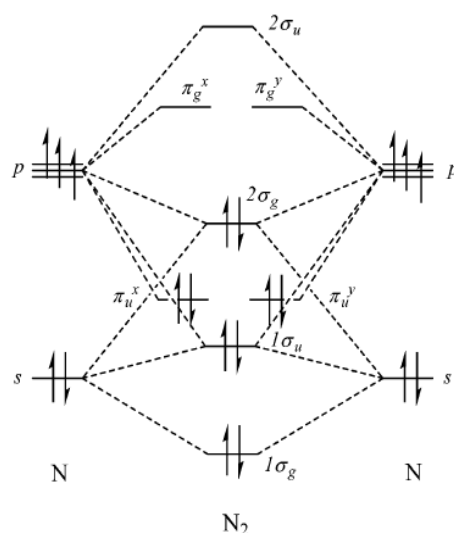
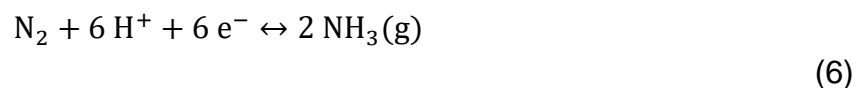
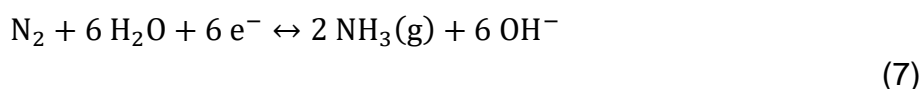


Figura 2. Diagrama del orbital molecular del nitrógeno (adaptada de ref. 10).

La termodinámica muestra que el principal problema de la reducción electroquímica de N_2 son los intermedios de reacción. Las reacciones generales de reducción del nitrógeno (*Nitrogen Reduction Reaction, NRR*) en medio ácido y medio básico son:



$$E^0 = -0,148 \text{ V frente a ERH}$$



$$E^0 = -0,736 \text{ V vs ERH a pH} = 14$$

Los potenciales de equilibrio de la NRR son comparables a la reacción competitiva que es la evolución de hidrógeno (**Ecuación 6** y **Ecuación 7**; **Ecuación 8** y **Ecuación 9**). Esta es la causa de la producción de H_2 cuando se efectúa la NRR en electrolitos acuosos, y por la que se obtienen bajos rendimientos.



$$E^0 = 0 \text{ V vs EEH a pH} = 0$$



$$E^0 = -0,828 \text{ V vs ERH a pH} = 14$$

El valor de potencial en la **Ecuación 10** muestra la dificultad de incorporar el primer átomo de hidrógeno a la molécula de nitrógeno. Se considera el paso determinante del potencial final, debido a la pérdida de entropía asociada a la formación del enlace de hidrógeno a partir de su fase gaseosa. [13]

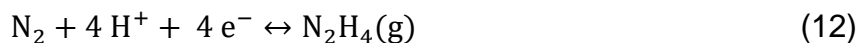


$$E^0 = -3,2 \text{ V vs ERH}$$

Los potenciales de equilibrio de los dos intermedios más importantes, la hidracina (N_2H_4) y la diimida (N_2H_2), tienen valores negativos. En las **Ecuaciones 11 y 12** se observa que añadir el segundo H acarrea un valor de potencial más negativo que el necesario para introducir el tercer H, resultando en potenciales redox mayores en los procesos que implican dos o cuatro electrones que en el proceso que involucra seis electrones. Esto es un indicativo termodinámico de la dificultad de hidrogenar la molécula de N_2 .



$$E^0 = -1,10 \text{ V vs ERH}$$



$$E^0 = -0,33 \text{ V vs ERH}$$

Nota: EEH: Electrodo Estándar de Hidrógeno. **ERH:** Electrodo Reversible de Hidrógeno. [7, 14, 15]

1.4. Mecanismo de reacción

Existen varias vías posibles para llevar a cabo la reducción electroquímica de N_2 a NH_3 (NRR) sobre superficies heterogéneas. En un mecanismo asociativo, la ruptura del enlace N-N se produce simultáneamente con la liberación de la primera molécula de NH_3 . Mientras que en el mecanismo disociativo, el triple enlace de la molécula de N_2 se escinde antes de ocurra la adición de H.

En el caso del proceso Haber-Bosch, se acepta que la síntesis de NH_3 sigue un mecanismo disociativo (**Figura 3a**) puesto que a temperaturas y presiones elevadas el triple enlace de la molécula de N_2 se separa antes de la adición del H. En cambio, los procesos de reducción de N_2 por vía electroquímica siguen un mecanismo asociativo. En este caso, cada uno de los enlaces de la molécula de N_2 se rompe con cada átomo de H que se agrega. No obstante, esta incorporación se puede realizar de dos maneras: los átomos de H alternan el átomo de N sobre el cual se agregan (mecanismo alternativo (**Figura 3b**)); o primero se enlazan tres H sobre la molécula de N_2 más alejada de la superficie, que se separa antes de comenzar la adición de más átomos de H sobre el átomo de N que queda enlazado a la superficie (mecanismo distal, **Figura 3c**).

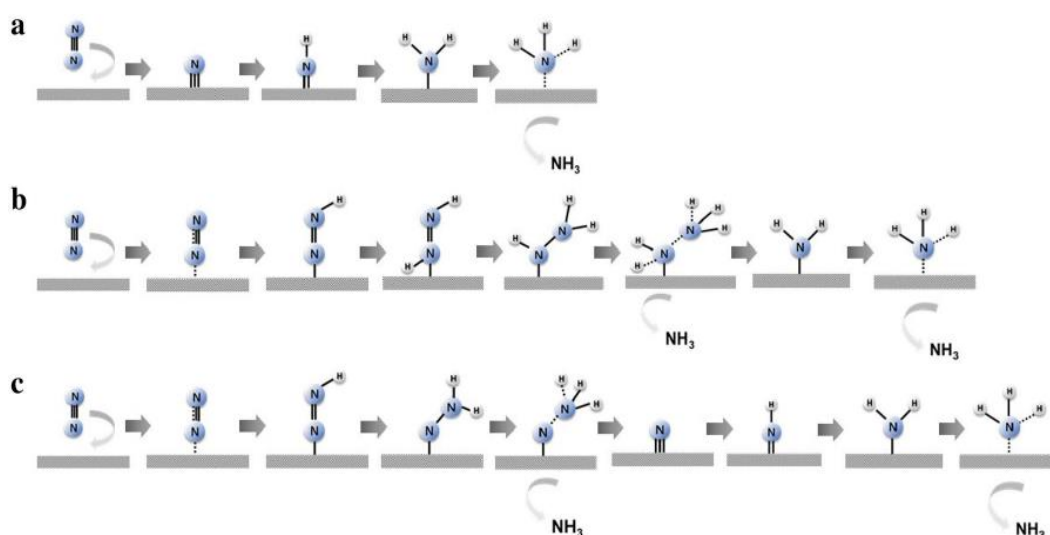


Figura 3. Reducción de nitrógeno a través de: a) mecanismo disociativo, b) y c) mecanismo asociativo (adaptada de ref. 9).

Los estudios teóricos han mostrado que el mecanismo asociativo distal está favorecido con respecto al mecanismo alternativo. La adición del primer electrón y protón al $^*\text{N}_2$ para formar $^*\text{NNH}$ (* indica que la especie está adsorbida sobre la superficie) sobre una superficie plana es el paso más impedido. En cambio, si se emplean superficies escalonadas, la formación de $^*\text{NNH}$ es más favorable. Esto se explica por la estabilización de esta especie al formar enlace entre el nitrógeno distal (más alejado) y los átomos de la terraza.

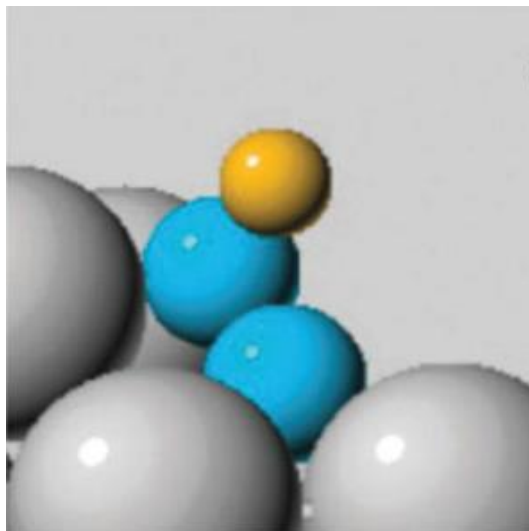


Figura 4. Modo de coordinación del intermedio $^*\text{NNH}$ en una superficie escalonada (adaptada de ref. 13).

Los estudios teóricos de la actividad catalítica en medio ácido de la serie de transición realizados por diversos investigadores a través del uso de la teoría funcional de la densidad (*Density Functional Theory, DFT*), muestran que el molibdeno, hierro, rodio y rutenio presentan la mayor actividad catalítica con el menor sobrepotencial, pero a su vez la NRR tendrá bajas eficiencias faradaicas debido a la HER, ya que estos metales adsorben el H más fuertemente que el N. También se determinó que los primeros metales de transición (escandio, itrio, titanio y circonio) adsorben más fuerte el N que el H y, por tanto, se presentan como materiales prometedores para la electrocatálisis de la NRR. [9, 13, 15]

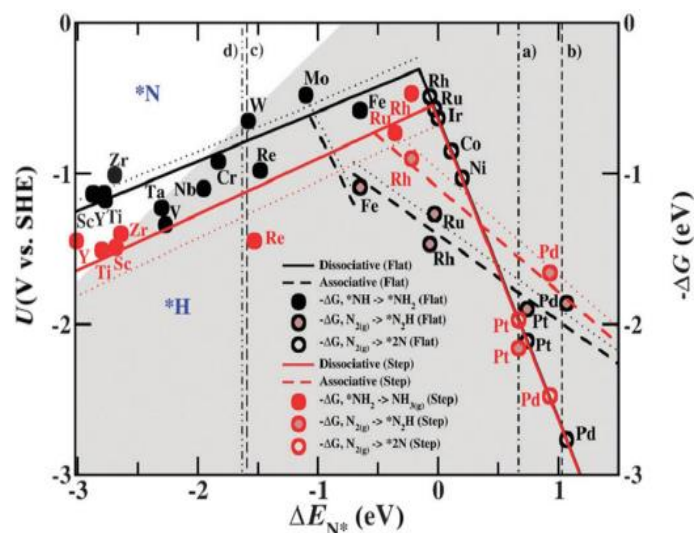


Figura 5. Curvas volcano para la reducción electroquímica de N_2 vía mecanismo disociativo sobre superficies planas (línea negra sólida), mecanismo asociativo sobre una superficies planas (línea negra discontinua), mecanismo disociativo sobre superficies escalonadas (línea roja sólida) y mecanismo asociativo sobre superficies escalonadas (línea roja discontinua) (adaptada de ref. 13).

1.5. Bismuto como electrocatalizador

El bismuto (Bi) es un elemento considerado como metal pesado y no tóxico. Posee un sistema cristalino trigonal ($a=b=4,53 \text{ \AA}$, $c=11,81 \text{ \AA}$) y pertenece al grupo espacial $R3m$ (166). Este metal puede ofrecer un menor cambio de energía libre (ΔG) para el paso determinante del potencial (*Potential-Determining Step*, *PDS*) de la NRR y, por lo tanto, una mejor actividad catalítica que los metales de transición típicos (por ejemplo, oro). Los cálculos teóricos mediante la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, *DFT*) muestran que la banda 6p del Bi y los orbitales 2p del nitrógeno adsorbido (N_{ads}) sobre la superficie del metal se encuentran solapados por encima y por debajo del nivel de Fermi. Por lo tanto, existen una fuerte interacción entre el intermedio $*NNH$ y la superficie del Bi que estabiliza al adsorbato, reduciendo la barrera de energía del PDS y mejorando la actividad de la NRR, todo ello sin afectar la energía de unión de los intermedios posteriores a dicho paso. Además, el carácter semiconductor del Bi limita la disponibilidad de electrones en la superficie, suprimiendo así la evolución de hidrógeno. [16-19]

Por otro lado, la presencia de cationes potasio en el medio disminuye la velocidad de transporte de protones desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. Como resultado, las moléculas de N_2 se adsorben

preferentemente sobre los sitios activos. Esto se traduce en el impedimento de la HER y, por tanto, un aumento de la selectividad y actividad hacia la NRR. [20]

1.6. Estaño como electrocatalizador

Los materiales basados en estaño (Sn), especialmente óxidos de estaño, se han empleado para diversas aplicaciones electrocatalíticas: baterías ion-litio, celdas de combustible, supercapacitores y sensores electroquímicos. Sin embargo, la respuesta catalítica del dióxido de estaño (SnO_2), se encuentra limitada por su baja conductividad, pobre adsorción y débil activación de la molécula de N_2 [21, 22]. Por esta razón, se han planteado varias alternativas: sistemas conductores dopados con SnO_2 [23, 24], catalizadores bifuncionales [21] y uso de nanoestructuras basadas en sulfuro de estaño (SnS_2) [25].

1.7. Nanopartículas de Bi-Sn como electrocatalizadores

Dado que el Sn posee una estructura electrónica análoga al Bi, y que la reducción electroquímica de N_2 comparte ciertas características con la reducción electroquímica de CO_2 , existen sospechas de que los materiales basados en estos elementos y sus óxidos podrían lograr una elevada actividad hacia la reducción de N_2 [24]. En el momento de redacción de este trabajo no se tiene constancia que se hayan realizados experimentos con nanopartículas de Bi-Sn. Y puesto que se ha reportado el uso de materiales basado en la combinación Bi-Sn para la reducción electroquímica de nitratos a N_2 con una elevada selectividad [26], se propone por primera vez efectuar la reducción electroquímica de N_2 a NH_3 empleando electrodos modificados con nanopartículas de Bi-Sn.

2. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es la síntesis, caracterización y propiedades electrocatalíticas de nanopartículas de Bi, Sn y aleaciones Bi-Sn para su aplicación como material electródico nanoestructurado para el proceso de reducción electroquímica de N_2 a NH_3 . Para ello, se optimizará un método de análisis que permita la determinación de amoníaco. También se ajustarán los parámetros de la celda electrolítica (electrolito, separador cátodo-ánodo, purificación de gases, temperatura, uso de trampas ácidas). Como referencia se estudiará el comportamiento electroquímico de electrodos masivos de bismuto, estaño y aleaciones bismuto-estaño de composición bien definida. Por último, se prepararán electrodos modificados con nanopartículas de Bi, Sn y Bi-Sn y se procederá a la optimización de aquellos parámetros electroquímicos que permitan lograr las mayores eficiencias en corriente y velocidad de producción de amoníaco.

3. Descripción de materiales y procedimientos empleados

3.1. Síntesis de nanopartículas y preparación de los electrodos

La síntesis de las nanopartículas está basada en rutas solvotérmicas [27, 28] y coloidales [29], que utilizan N, N-dimetilformamida (DMF) como disolvente, polivinilpirrolidona (PVP) como agente protector y borohidruro sódico (NaBH_4) como agente reductor. Las nanopartículas de bismuto (BiNP) se sintetizan a partir 0,316 g de BiCl_3 , 1,116 g de PVP y 37,92 g de DMF, la mezcla se somete a ultrasonidos hasta la disolución completa de sus componentes. A continuación, mientras se mantiene agitación constante a temperatura ambiente, se agregan 0,116 g de NaBH_4 . Después de la adición del agente reductor, la disolución adquiere un color negro debido a la reducción de Bi^{3+} a Bi^0 . La disolución obtenida se agita y se somete, nuevamente, a ultrasonidos durante 45 minutos. Por último, se lavan las nanopartículas y se almacenan en acetona [30]. En cambio, para la preparación de nanopartículas de bismuto-estaño ($\text{Bi}_x\text{Sn}_y - x:0-100, y:100-x$) se inicia la síntesis con las siguientes cantidades: $(x/100)$ mmol de BiCl_3 , $(y/100)$ mmol de SnCl_2 , 2 mmol de PVP y 6 mmol de NaBH_4 . [26]

Para generar las nanopartículas soportadas sobre carbón, se mezclan con una cantidad apropiada de polvo de carbón Vulcan XC-72R hasta obtener una carga aproximada de NPs del 20% en peso. Después de 60 minutos de agitación continua alternada con sonicación, las nanopartículas se precipitan y se lavan con acetona a través de una membrana de nailon. Finalmente, la muestra se seca durante al menos 12 horas a 45°C .

Los electrodos se preparan dispersando los materiales nanoestructurados sobre un soporte conductor utilizando el método de esprayado. Esta técnica permite generar fases sólidas sobre un sustrato a partir de la pulverización de un líquido. Para la preparación de la tinta electrocatalítica, se dispersan las nanopartículas en una disolución de Nafion (disolución de ácido perfluorsulfónico y politetrafluoroetileno al 5% en peso) en un ratio 80:20 de nanopartículas:Nafion. La mezcla se diluye en etanol al 2% y se somete a agitación con ultrasonidos durante 30 minutos, para lograr su homogenización. Por último, se forma el cátodo por esprayado de la tinta sobre un Toray paper de $3 \times 3 \text{ cm}^2$ soportado

sobre un plato caliente a 90°C, que facilita la evaporación del disolvente. [30]

3.2. Caracterización de las nanopartículas y los electrodos

El SEM (*Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de caracterización superficial que emplea un haz de electrones como sonda. Los electrones reflejados por la superficie y los electrones secundarios emitidos se detectan para proporcionar un mapa de la topografía de la muestra. En cambio, el TEM (*Transmission Electron Microscopy*) somete a la muestra a un haz de electrones de mayor energía e intensidad que en el SEM; por tanto, estos traspasan la muestra y se detectan para formar una proyección bidimensional de la misma. El uso combinado del SEM y el TEM permite obtener información relevante a cerca del tamaño de partícula y la morfología de las nanoestructuras depositadas sobre el sustrato, así como determinar los posibles defectos superficiales.

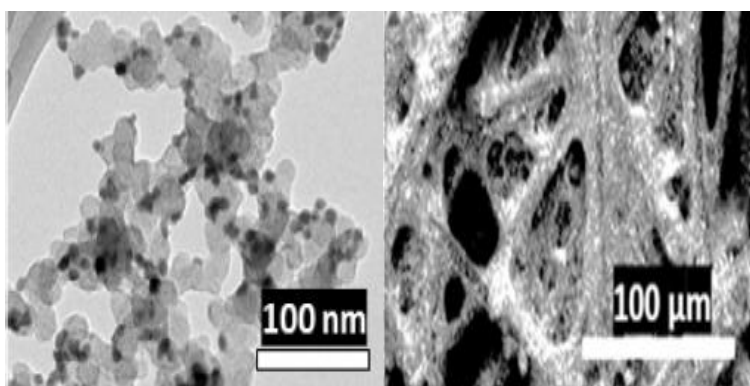


Figura 6. Imágenes TEM (izquierda) y SEM (derecha) de nanopartículas de Bi (adaptada de ref. 26).

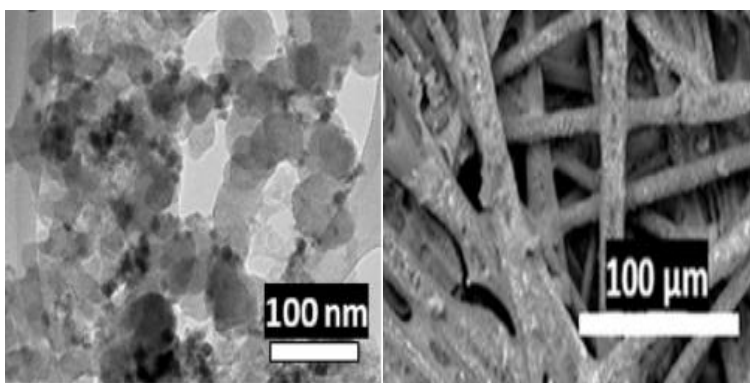


Figura 7. Imágenes TEM (izquierda) y SEM (derecha) de nanopartículas de Sn (adaptada de ref. 26).

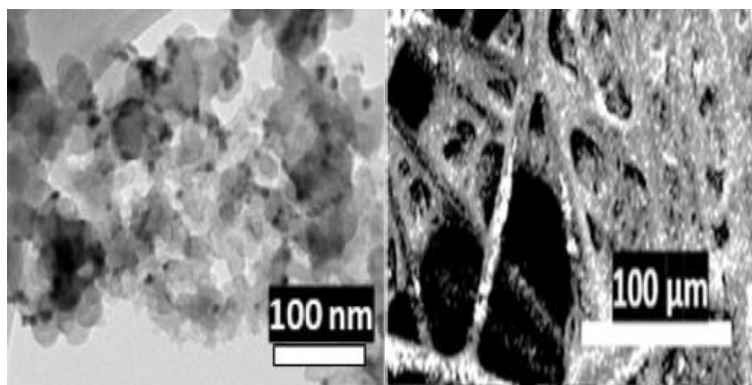


Figura 8. Imágenes TEM (izquierda) y SEM (derecha) de nanopartículas de $\text{Bi}_{60}\text{Sn}_{40}$ (adaptada de ref. 26).

La difracción de rayos X se usa para determinar con precisión las posiciones atómicas y, por lo tanto, las longitudes y los ángulos de enlace de los átomos de dentro de la celda unitaria. Por consiguiente, se puede obtener información acerca de la estructura cristalográfica de las nanopartículas.

Como técnica de apoyo se puede emplear la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, que implica la medición de los espectros de los fotoelectrones inducidos por fotones de rayos X, para determinar el estado de valencia del metal en la muestra, así como evaluar su estabilidad con el tiempo y comprobar si se produce la oxidación de las nanoestructuras. [18, 19, 31-36]

La caracterización electroquímica de los electrodos está basada principalmente en dos conceptos: determinar la ventana de potenciales de trabajo y los estudios de estabilidad. En la voltametría lineal se aplica una rampa de potencial y se registra la respuesta en corriente del sistema. Esta técnica permite determinar si un electrodo es activo para la NRR y se obtiene la ventana de potenciales de trabajo. En la cronoamperometría, se aplica un salto de potencial hacia un valor conocido y se registra la corriente en función del tiempo. En este estudio se obtiene la respuesta en corriente a distintos potenciales. Con esta técnica también se estudia si el electrodo ofrece una densidad de corriente estable en el tiempo. Los estudio de estabilidad se pueden realizar mediante: síntesis de larga duración (por ejemplo, 50 horas), o efectuando experimentos de reciclado, que consisten en sustituir el electrolito cada hora sin cambiar electrodos y separador. [18, 19, 36]

3.3. Celda electroquímica

Los estudios de la NRR se han realizado en diferentes configuraciones de celda y empleando distintos electrolitos. Las celdas electroquímicas se pueden clasificar en cuatro grupos: celda *back-to-back*, celda tipo membrana polimérica o PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*), celda H y celda simple. En el presente trabajo, la configuración de celda elegida es la celda tipo H (**Figura 9**), ya que permite tener un mayor control de los parámetros del experimento (pH, temperatura, tipo de separador...) y, con ello, minimizar los posibles errores experimentales. Las celdas H están constituidas por dos cámaras (cátodo y ánodo) separadas por una membrana de Nafion o un sólido poroso. En este tipo de celdas se trabaja con una configuración de tres electrodos: electrodo de trabajo (*Working Electrode, WE*), electrodo de referencia (*Reference Electrode, RE*) y contraelectrodo (*Counter Electrode, CE*). El electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se encuentran en el compartimento catódico, y, por tanto, se reduce la resistencia entre ambos electrodos obteniéndose un mayor control del potencial aplicado. En este tipo de celda se tiende a producir una difusión del producto (*crossover*) entre el compartimento catódico y anódico. A causa de ello, se recomienda medir la concentración de amoníaco en ambos compartimentos. Una solución al problema del *crossover* es el empleo de separadores porosos, sin embargo, las caídas de potencial en el sistema se incrementan. [7, 9, 37]

A pesar de que el amoníaco tiene una solubilidad elevada en agua, aun trabajando en medios muy básicos, se incorporarán trampas ácidas a la salida de los gases del compartimento catódico con el fin de cuantificar las posibles pérdidas de amoníaco en fase gas [38]. Con el fin de reducir los posibles agentes contaminantes, principalmente los NO_x, se introducirá la corriente de nitrógeno o argón (empleado en los experimentos de control) a través de un purificador de gases comercial. [39]

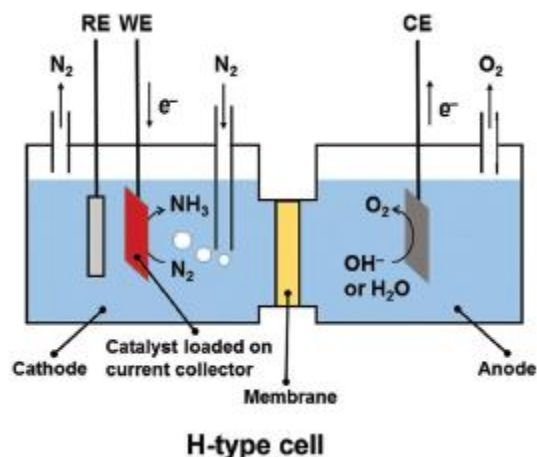


Figura 9. Esquema de una celda H. (adaptada ref. 7)

3.4. Electrolito

Una estrategia para incrementar la selectividad hacia la generación de NH_3 puede ser disminuir la accesibilidad de los protones y los electrones. Los procesos fotoquímicos presentan posibilidades interesantes para controlar el flujo de electrones. Si la velocidad de generación de los electrones y/o la transferencia de los mismos es el paso determinante del proceso, existe la posibilidad de limitar la HER [40, 41]. Restringir la disponibilidad de protones en la superficie electródica es posible mediante la modificación del pH [42] y/o del contraión [18] presente en disolución. Estos dos parámetros, junto con una elección adecuada del electrodo de trabajo, permiten disminuir la carga consumida en la HER y aumentar la actividad y la selectividad de la NRR.

En base a la discusión anterior, el electrolito seleccionado para este trabajo será hidróxido potásico (KOH) 0,1 M disuelto en agua de calidad *MiliQ-Millipore* (resistividad $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Este medio garantiza el pH óptimo para realizar la determinación de NH_3 por el método del salicilato sódico, ya que garantiza la disociación completa del indofenol blue; además, se evitan los posibles iones que interfieren con el método. [43]

3.5. Procedimientos empleados

La molécula de amoníaco posee ciertas propiedades que le permite estar presente en todas las disoluciones acuosas. Al tratarse de una pequeña molécula (polar y base débil), se podrá disolver fácilmente en agua y, por tanto, estar presente en el material de laboratorio [43]. Como consecuencia, se debe

seguir un control riguroso en los experimentos para garantizar que el NH_3 detectado proviene de la NRR, y no como resultado de una contaminación accidental. Entre las posibles fuentes de contaminación externa se encuentran: el aire del laboratorio, la respiración humana y los guantes del analista. Durante la realización de los experimentos pueden existir alteraciones en las cantidades de NH_3 detectadas, ya sea por adsorción de producto en las membranas de Nafion empleadas para separar los compartimentos anódico y catódico o por electrooxidación del NH_3 que difunde desde el cátodo hacia el ánodo. [37, 39]

Antes de llevar a cabo los experimentos, se ha propuesto efectuar una serie de pruebas para detectar el posible NH_3 proveniente de las fuentes de contaminación. En primer lugar, se purifica la celda con N_2 y se efectúa un experimento cronoamperométrico a un potencial muy negativo (verificación de que el electrodo es capaz de producir NH_3). En segundo lugar, se burbujea argón (Ar) durante un tiempo determinado y, luego, se realiza un experimento al mismo potencial que en el caso anterior. Si se detecta NH_3 , se deberá rediseñar el experimento. En caso contrario, se vuelve a burbujear N_2 , y sin aplicar potencial se realiza la determinación del producto. Nuevamente, si se detecta la presencia de NH_3 , se debe rediseñar el experimento.

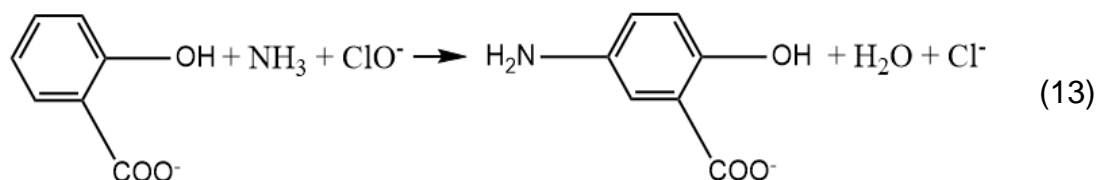
Existe un tercer experimento de control que emplea nitrógeno isotópico, más concretamente $^{15}\text{N}_2$, que permite garantizar que el NH_3 producido es a causa del proceso de reducción. [37, 39, 44]

3.6. Determinación de amoníaco

La determinación de amoníaco en medio acuoso está ampliamente desarrollada y, por tanto, existen métodos muy variados para su cuantificación: cromatografía iónica [45], electrodos selectivos [46], fluorometría [47] y resonancia magnética nuclear [48], entre otros. Sin embargo, los métodos espectrofotométricos son los más utilizados para el estudio de la NRR, ya que presentan una elevada sensibilidad y bajos límites de detección. Los tres métodos empleados son: la colorimetría con agente de Nessler, el indofenol blue y el salicilato. [7]

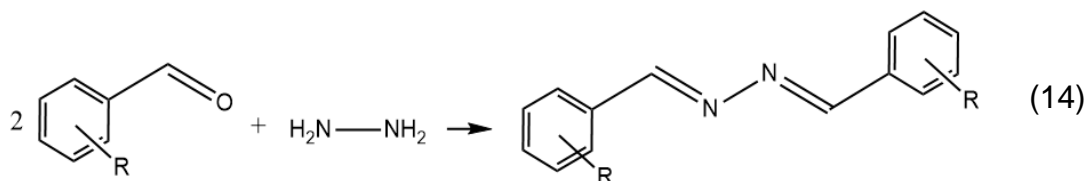
Como procedimiento de análisis se ha seleccionado el método del salicilato, que es una modificación del método del indofenol blue mediante la

sustitución de fenol por salicilato sódico. Este método evita la formación del orto-clorofenol, un compuesto muy tóxico. El intervalo de detección es desde 0,01 a 1 ppm. [9, 43]



3.7. Determinación de la hidracina

La hidracina (N_2H_4) es un producto intermedio de la reducción de N_2 y se puede detectar por métodos espectrofotométricos. El agente más empleado en dicha detección es el p-dimetilaminobenzaldehído (*p*-DMAB), que genera un compuesto de color amarillo al reaccionar con la hidracina. El intervalo de detección es 0,02-0,8 ppm [9, 49]. No detectar hidracina durante el transcurso de los experimentos es indicativo de la selectividad del electrodo empleado.



4. Planificación de los experimentos

Los distintos ensayos comentados a continuación se llevarán a cabo en una celda H con una configuración de tres electrodos. Se empleará un contraelectrodo de platino, un electrodo de referencia Ag/AgCl y como electrodo de trabajo los distintos materiales que se desean estudiar.

Optimización del método para la determinación de NH_3

La determinación de NH_3 se realiza siguiendo el método del salicilato empleando el set de reactivos de la casa comercial Hach® [50]. Se genera la curva de calibrado empleando concentraciones crecientes de sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)\text{SO}_4]$, que ejerce el papel de sustancia patrón. La longitud de onda seleccionada en el espectrofotómetro será de 655 nm. El procedimiento se inicia mezclando 25 mL del patrón 0,1 M con la primera cápsula del set. Esta contiene principalmente nitroferrocianuro sódico y salicilato de sodio. Después de 3 minutos (establecidos por el método), se vierte el contenido de la segunda cápsula del set, que genera el medio básico (hidróxido de litio, LiOH) necesario para que la reacción transcurra.

Reducción electroquímica de nitrógeno con electrodos masivos de bismuto y estaño

Hasta ahora no existe bibliografía que muestre el comportamiento electroquímico de electrodos masivos de Bi y Sn frente a la NRR; por tanto, se propone realizar su caracterización y emplear los datos obtenidos como patrón comparativo. Se optimizarán los parámetros de la celda electrolítica, como puede ser: el flujo de gases, la temperatura de trabajo, la elección del separador (membrana conductora o sólido poroso), el uso de trampas ácidas para capturar el NH_3 producido y demás variables que puedan influir en el desarrollo de los experimentos.

Producción de los electrodos nanoestructurados

En la bibliografía se recogen diversos electrodos modificados con distintas nanoestructuras (nanopartículas, *nanosheets*, etc). Sin embargo, los medios de reacción difieren de unos trabajos a otros. Por ello, con el fin de estandarizar y comparar la actividad catalítica de dichas nanoestructuras, se emplearán las

mismas condiciones experimentales para todos los electrodos modificados.

Repuesta electroquímica de los electrodos nanoestructurados

En esta etapa, se registra la respuesta catalítica de los electrodos modificados con nanopartículas. A continuación, se desglosan los estudios que se llevarán a cabo:

- Actividad catalítica. Mediante voltametría lineal en disoluciones saturadas de Ar y, posteriormente, de N₂, se determina si los electrodos son activos para la producción de NH₃. Además, esta técnica permite obtener la ventana de potenciales de trabajo. La **Figura 10** es un ejemplo de la voltametría lineal que cabría esperar en la realización de los experimentos. Se observa un incremento de la densidad de corriente hacía valores negativos a partir de -0,6 V, lo que indica el punto en el que se inicia la HER. La desviación observada entre ambas curvas es un indicativo de la contribución de la NRR a la densidad de corriente total. Por lo tanto, se podría intuir que el electrodo es activo para llevar a cabo dicha reacción. En este caso, la ventana de potenciales de trabajo se establece entre -0,6 y -1,1 V.

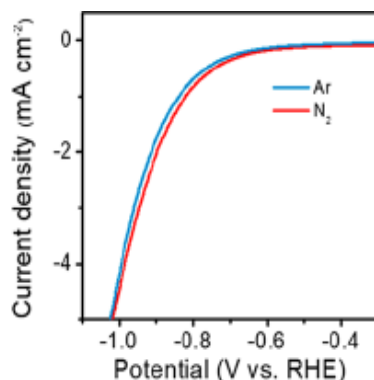


Figura 10. Ejemplo de una voltametría lineal (adaptada de ref. 19).

La cronoamperometría a distintos potenciales permite determinar aquel que ofrezca un valor de densidad de corriente más negativo, así como estudiar la estabilidad de la corriente en el tiempo. La **Figura 11** es un ejemplo de esta técnica. Si las curvas de densidad de corriente frente al tiempo son próximas a una línea recta es un indicativo de la estabilidad del electrodo.

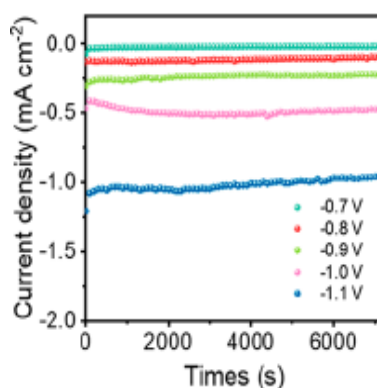


Figura 11. Ejemplo de una cronoamperometría a distintos potenciales.

- Cuantificación de NH_3 e N_2H_4 . La concentración de NH_3 producido se calcula a partir de la curva de calibrado generada mediante el método del salicilato. Se tomarán tres muestras por cada hora de experimento, presentando el resultado final como un promedio de las tres medidas.

La presencia de N_2H_4 es un indicativo de baja selectividad por parte de los electrodos. Por lo tanto, la posible N_2H_4 generada durante la síntesis de NH_3 se determina mediante el método de Watt and Chrisp. En primer lugar, se prepara el agente colorimétrico, que consiste en una mezcla de 5,99 g de p-DMAB, 30 mL de HCl concentrado y 300 mL de etanol. A continuación, se preparan 10 mL de una serie de patrones ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de concentración creciente y se mezclan con 5 mL del agente colorimétrico. Se agita la mezcla durante 20 minutos a temperatura ambiente. Por último, se mide la absorbancia de las disoluciones a 455 nm. Con los resultados obtenidos, se genera una curva de calibrado que permite determinar la presencia de N_2H_4 en los experimentos que se realicen. [34]

- Estabilidad de los electrodos. Como se ha comentado en el apartado 3.2, la estabilidad de los electrodos se puede comprobar mediante dos métodos. En este caso, se ha seleccionado el reciclado del electrolito cada hora. Representando la eficiencia faradaica (o el rendimiento de NH_3 como mili- o microgramos de NH_3 /hora y cm^2 o gramo de catalizador) frente al número de ciclos, es posible establecer que electrodo ofrece la mayor estabilidad.

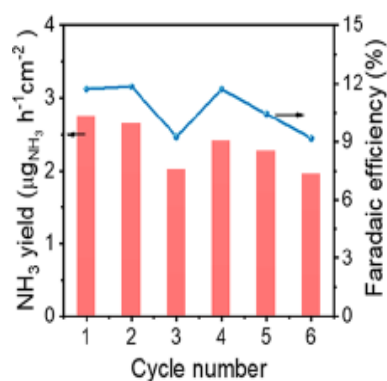


Figura 12. Ejemplo de un gráfico para el estudio de estabilidad de un electrodo (adaptada de ref. 19)

- Eficiencia faradaica, o rendimiento, a distintos potenciales. Esta representación mostrará la respuesta real de los distintos electrodos estudiados. Como se ha comentado previamente, los ensayos se realizarán en la mismas condiciones experimentales, por tanto, se podrá extraer conclusiones definitivas al respecto, y con ellos poder determinar la mejor nanoestructura frente a la reducción electroquímica de N₂.

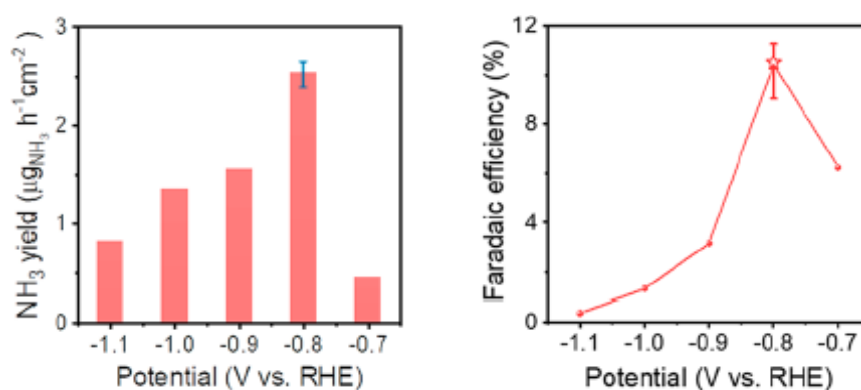


Figura 13. Ejemplos de los gráficos de rendimiento (izquierda) y eficiencia faradaica (derecha) a distintos potenciales.

5. Cálculos

5.1. Eficiencia faradaica

La eficiencia faradaica de la NRR se calcula según la siguiente definición:

$$FE = \frac{Q_N}{Q_T} \times 100\% \quad (15)$$

donde Q_T es la carga total que ha circulado por el sistema y Q_N es la carga consumida en el proceso de generación de amoníaco.

$$Q_T = \int_0^t I(t) dt \quad (16)$$

$$Q_N = 3 \times n_N \times F \quad (17)$$

n_N es la cantidad de amoníaco producido (mol), F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), I es la corriente de reducción y t es el tiempo total de reacción.

La producción de amoníaco total es calculada como la suma de amoníaco detectado en el compartimento catódico, anódico y en las trampas ácidas. [18]

5.2. Velocidad de producción

La velocidad de producción de amoníaco adopta dos posibles formas en función de la geometría de las nanoestructuras. En electrodos modificados con estructuras bidimensionales se asume que el área geométrica se corresponde con el área de superficie activa. Por lo tanto, los resultados de velocidad de producción se presentan en mmol NH₃ h⁻¹ cm⁻². [19, 34]

$$v(NH_3) = \frac{c \times V}{t \times A} \quad (18)$$

donde c es la concentración de NH₃, V es el volumen de electrolito o de la trampa ácida, t es el tiempo de reacción y A es el área efectiva de electrodo.

En cambio, si se emplean nanoestructuras tridimensionales (esferas, nanocristales) y/o cuya distribución no sea homogénea, los resultados se

expresan en $\text{mmol NH}_3 \text{ h}^{-1} \text{ g (catalizador)}^{-1}$. [36]

$$v(\text{NH}_3) = \frac{c \times V}{t \times m} \quad (19)$$

donde c es la concentración de NH_3 , V es el volumen de electrolito o de la trampa ácida, t es el tiempo de reacción y m es la masa de catalizador soportada en el sustrato.

6. Conclusiones y perspectiva de futuro

Las conclusiones que se han obtenido son:

1) La síntesis electroquímica se presenta como posible ruta para la obtención de amoníaco necesario para satisfacer la demanda mundial. Sin embargo, tanto las velocidades de producción como los rendimientos obtenidos hasta ahora se encuentran muy lejos de permitir el escalado a nivel industrial.

2) Según la bibliografía, los rendimientos más elevados se obtienen cuando se trabaja en celda H (manejo más simple a nivel experimental). Sin embargo, los ensayos realizados en sistemas filtro prensa (celda tipo PEM), que se espera que sea donde se efectúe la síntesis de amoníaco a escala industrial, presentan valores de rendimiento inferiores al 5%.

3) El bismuto y el estaño son metales que dificultan la HER y ofrecen unas condiciones superficiales óptimas para adsorber la molécula de nitrógeno. Por lo tanto, estos materiales pueden evitar el uso de metales nobles como catalizadores de la reducción electroquímica de nitrógeno.

4) De acuerdo con la literatura, los electrodos modificados con nanopartículas de bismuto y estaño permiten efectuar la electroreducción de amoníaco. No obstante, se observan variaciones en los valores de rendimiento y velocidad de producción de amoníaco en función de la geometría de las nanoestructuras. Por lo tanto, con el fin de poder comparar la respuesta catalítica de los distintos electrodos, es necesario emplear las mismas condiciones experimentales (electrolito) para todos los ensayos.

5) Este trabajo es pionero en el planteamiento del estudio de electrodos modificados con nanopartículas de Bi-Sn para la reducción electroquímica de nitrógeno a amoníaco.

7. Bibliografía

[1] Jennings, J. R., *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, Springer Science y Business Media, LLC: Nueva York, **1991**; (ISBN: 978-1-4757-9594-3)

[2] Liu, H. *Ammonia Synthesis Catalysts: Innovation and Practice*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. y Chemical Industry Press: China, **2013**; (ISBN: 978-981-4355-77-3)

[3] Leigh, G. J. Chapter 2: Haber-Bosch and other industrial processes. En *Catalysts for Nitrogen Fixation*, Primera Edición; Smith, B. E., Richards, R.L. y Newton, W.E., Eds.; Springer: Netherlands, **2004**; Volumen 1, pp 33-54.

[4] Nobel Media AB. The Nobel Prize. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1918/haber/biographical/> (acceso abril, 2020)

[5] Nobel Media AB. The Nobel Prize. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1931/bosch/lecture/> (acceso abril, 2020)

[6] Rafiqul, I. et al.; Energy efficiency improvements in ammonia production—perspectives and uncertainties, *Energy* **2005**, 30 (13), pp 2487–2504 (DOI:10.1016/j.energy.2004.12.004)

[7] Cui, X. et al. A Review of Electrocatalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia under Ambient Conditions. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, pp 1800369 (1-25)

[8] Giddey, S. et al.; Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38 (34), pp 14576-14594.

[9] Yao, Y. et al.; Electrochemical Synthesis of Ammonia from Nitrogen Under Mild Conditions: Current Status and Challenges, *Electrochem. Energy Rev.* **2020**, 3, pp 239-270 (DOI: <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00061-3>)

[10] Jia, H-P y Quadrelli, E. A.; Mechanistic aspects of dinitrogen cleavage and hydrogenation to produce ammonia in catalysis and organometallic

chemistry: relevance of metal hydride bonds and dihydrogen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, pp 547-564 (DOI: 10.1039/c3cs60206k)

[11] Shilov, A. E.; Catalytic reduction of molecular nitrogen in solutions, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52* (12), pp 2555-2562 (DOI: <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000019873.81002.60>)

[12] Zhan, C-G. et al.; Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, pp 4184-4195 (DOI: 10.1021/jp0225774)

[13] Skúlason, F. et al.; A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N₂ reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, pp 1235-1245.

[14] Bratsch, S. G.; Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18* (1), pp 1-21 (DOI: 0047-2689/89/010001-22/\$06.00)

[15] Van der Ham, C. J. M. et al.; Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (15), pp 5183-5191 (DOI: 10.1039/c4cs00085d)

[16] Hao, Q. et al.; Catalytic Reduction of Nitrogen to Produce Ammonia by Bismuth-based Catalysts: State of the Art and Future Prospects, *Mater. Horiz.* **2020**, *7* (4), pp 1014-1029 (DOI: 10.1039/C9MH01668F).

[17] Singh, A. R. et al.; Electrochemical Ammonia Synthesis-The Selectivity Challenge, *ACS Catal.* **2017**, *7*, pp 706–709 (DOI: 10.1021/acscatal.6b03035)

[18] Hao, Y-C. et al.; Promoting nitrogen electroreduction to ammonia with bismuth nanocrystals and potassium cations in water, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, pp 448–456 (DOI: <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0241-7>).

[19] Li, L. et al.; Two-Dimensional Mosaic Bismuth Nanosheets for Highly Selective Ambient Electrocatalytic Nitrogen Reduction, *ACS Catal.* **2019**, *9*, pp 2902–2908 (DOI: 10.1021/acscatal.9b00366)

[20] Mukouyama, Y. et al.; Potential oscillation during electrolysis of water in acidic solutions under numerous conditions, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *713*, pp 39–46 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.11.002>)

[21] Zhang, L. et al.; A Janus Fe-SnO₂ Catalyst that Enables Bifunctional Electrochemical Nitrogen Fixation. *Angew. Chem. Int.* **2020**, *59*, pp 1 – 7. (DOI: [10.1002/anie.202003518](https://doi.org/10.1002/anie.202003518)).

[22] Zhang, L. et al.; Ambient NH₃ synthesis via electrochemical reduction of N₂ over cubic sub-micron SnO₂ particles. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, pp 12966-12969. (DOI: [10.1039/c8cc06524a](https://doi.org/10.1039/c8cc06524a)).

[23] Liu, Y-P. et al.; Boosted Electrocatalytic N₂ Reduction on Fluorine-Doped SnO₂ Mesoporous Nanosheets. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (15), pp 10424-10431. (DOI: [10.1021/acs.inorgchem.9b01823](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01823)).

[24] Chu, K. et al.; Electronically Coupled SnO₂ Quantum Dots and Graphene for Efficient Nitrogen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, *11*, pp 31806–31815. (DOI: [10.1021/acsami.9b08055](https://doi.org/10.1021/acsami.9b08055)).

[25] Chen, X. et al.; Self-organized growth of flower-like SnS₂ and forest-like ZnS nanoarrays on nickel foam for synergistic superiority in electrochemical ammonia synthesis. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, pp. 22235-22241. (DOI: [10.1039/c9ta04382a](https://doi.org/10.1039/c9ta04382a)).

[26] Sanjuán, I. et al.; Bi-Sn nanoparticles for electrochemical denitrification: activity and selectivity towards N₂ formation. *Electrochim. Acta* **2020**, *340*, pp 135914-135924. (DOI: [10.1016/j.electacta.2020.135914](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135914)).

[27] Sumithra, S. et al.; Solvothermal synthesis and analysis of Bi_{1-x}Sb nanoparticles. *Mater. Sci. Technol.* **2011**, *176*, pp. 246-251. (DOI: [10.1016/j.mseb.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.12.004)).

[28] Devi, M. M. and Biswas, K.; Melting Behaviour of Bi_{1-x}Sb_x Free Standing Alloy Nanoparticles Synthesized via Solvothermal Route. *Mat. Res.* **2015**, *18*, pp. 55-60. (DOI: [10.1590/1516-1439.335214](https://doi.org/10.1590/1516-1439.335214)).

[29] Wang, Y. W. et al.; Size control of semimetal bismuth nanoparticles and the UV-V and IR absorption spectra. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, pp. 7067-7072. (DOI: [10.1021/jp046423v](https://doi.org/10.1021/jp046423v)).

[30] Ávila-Bolívar, B. et al.; Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate on Easily Prepared Carbon-Supported Bi Nanoparticles. *Molecules* **2019**, *24*, pp 2032-2047. (DOI: 10.3390/molecules24112032).

[31] Smart, L. E. y Moore E. A. Capítulo 2. Solid State Chemistry: An Introduction, Tercera edición; Taylor & Francis Group, LLC: Florida, **2005**; pp 91-147.

[32] West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications, Segunda edición; John Wiley & Sons, Ltd: Reino Unido, **2014**. (ISBN: 9781119942948)

[33] Wang, Y. et al.; Generating Defect-Rich Bismuth for Enhancing Rate of Nitrogen Electroreduction to Ammonia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (28), pp 9464-9469 (DOI: 10.1002/anie.201903969).

[34] Zhang, R. et al.; Electrocatalytic N₂-to-NH₃ conversion with high faradaic efficiency enabled using a Bi nanosheet array, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, pp 5263-5266 (DOI: 10.1039/c9cc01703h)

[35] Wang, J. et al.; Bismuth hollow nanospheres for efficient electrosynthesis of ammonia under ambient conditions, *J. Alloys Compd.* **2020**, *830*, pp 154668 (1-6) (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154668>)

[36] Wang, F. et al.; Bi nanodendrites for efficient electrocatalytic N₂ fixation to NH₃ under ambient conditions, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, pp 2107-2110 (DOI: 10.1039/c9cc09803h)

[37] Chen, G-F. et al.; Advances in Electrocatalytic N₂ Reduction—Strategies to Tackle the Selectivity Challenge, *Small Methods* **2019**, *3*, pp 1800337 (1 a 20) (DOI: 10.1002/smtd.201800337).

[38] Brass, M. et al.; Measurements of Vapor-Liquid Equilibria in the Systems NH₃-H₂O-NaOH and NH₃-H₂O-KOH at Temperatures of 303 and 318 K and Pressures 0.1 MPa<p<1.3 MPa, *Int. J. Thermophys.* **2000**, *21* (4), pp 883-898

[39] Andersen, S. Z. et al.; A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements, *Nature* **2019**, *570*, pp 504-508 (DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1260-x>)

[40] Zhu, D. et al.; Photo-illuminated diamond as a solid-state source of solvated electrons in water for nitrogen reduction, *Nat. Mater.* **2013**, 12 (9), pp 836-841 (DOI: 10.1038/NMAT3696)

[41] Singh, A. R. et al.; Electrochemical Ammonia Synthesis-The Selectivity Challenge, *ACS Catal.* **2017**, 7, pp 706–709 (DOI: 10.1021/acscatal.6b03035)

[42] Chen, S. et al.; Room-Temperature Electrocatalytic Synthesis of NH₃ from H₂O and N₂ in a Gas–Liquid–Solid Three-Phase Reactor, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5 (8), pp 7393–7400 (DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01742)

[43] Verdouw, H. et al.; Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate, *Water Res.* **1978**, 12 (6), pp 399-402 (DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(78\)90107-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(78)90107-0)).

[44] Greenlee, L. F. et al.; The Use of Controls for Consistent and Accurate Measurements of Electrocatalytic Ammonia Synthesis from Dinitrogen, *ACS Catal.* **2018**, 8, pp 7820–7827 (DOI: 10.1021/acscatal.8b02120)

[45] Michalski, R.; Ion Chromatography Applications in Wastewater Analysis, *Separations* **2018**, 5, 16, pp 1-12 (DOI: 10.3390/separations5010016)

[46] Fourmond, V. y Léger, C.; Dinitrogen Reduction: Interfacing the Enzyme Nitrogenase with Electrodes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, pp 4388 – 4390 (DOI: 10.1002/anie.201701179)

[47] Amornthammarong, N. y Zhang, J-Z.; Shipboard Fluorometric Flow Analyzer for High-Resolution Underway Measurement of Ammonium in Seawater, *Anal. Chem.* **2008**, 80 (4), pp 1019-1026 (DOI: 10.1021/ac701942f)

[48] Nielander, A. C. et al.; A Versatile Method for Ammonia Detection in a Range of Relevant Electrolytes via Direct Nuclear Magnetic Resonance Techniques, *ACS Catal.* **2019**, 9, pp 5797–5802 (DOI: 10.1021/acscatal.9b00358).

[49] Watt, G. W. y Chrisp, J. D.; A Spectrophotometric Method for the Determination of Hydrazine, *Anal. Chem.* **1952**, 24 (12), pp 2006-2008

[50] HACH. <https://es.hach.com/> (acceso junio, 2020)